

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN  
AN 1989-058236 [08] WPINDEX  
DNC C1989-025932

TI Ultraviolet light-curable paint - contg. poly-functional (meth)acrylate,  
lactone-modified poly-hydric alcohol mono (meth)acrylate polymer, melamine  
resin, etc..

DC A14 A82 G02

PA (NIOF) NIPPON OILS & FATS CO LTD

CYC 1

PI JP 01011169 A 19890113 (198908)\* 9 <--  
JP 2504061 B2 19960605 (199627) 7 C09D004-02

ADT JP 01011169 A JP 1987-164093 19870702; JP 2504061 B2 JP 1987-164093  
19870702

FDT JP 2504061 B2 Previous Publ. JP 01011169

PRAI JP 1987-164093 19870702

IC C08F299-00; C09D005-00

ICM C09D004-02

ICS C08F299-00; C08F299-02; C09D005-00; C09D161-20; C09D175-14

AB JP 01011169 A UPAB: 19970502

UV-light-curable paint comprises (A) 10-80 wt.% of polyfunctional  
(meth)acrylate with at least two (meth)acryloyl gps. per mol. and number  
average mol. wt. of 190-2000 based on (A)+(B)+(C), (B) lactone-modified  
polyhydric alcohol mono(meth)acrylate polymer with hydroxyl value of  
10-100 and melamine or urea resin with (B)+(C) occupying 90-20 wt.% based  
on (A)+(B)+(C) and ratio of (B) to (C) is 9:1-3:2 and contg. (D)  
photostabiliser and (E) photopolymerisation initiator.

USE/ADVANTAGE - Provides high quality uv light-curable paints capable  
of giving coat with clarity, adhesion, weather resistance and high  
thickness even in one application, sufficiently cured even by un uniform  
uv light irradiation.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A04-F06E7; A05-B01; A05-E02; A08-C01; A08-C07; A10-E07B; A11-C02B;  
A12-B01E; A12-B01H; G02-A02C; G02-A02E

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-11169

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月13日

C 09 D 5/00  
C 08 F 299/00

1 0 2  
MRP

7445-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 紫外線硬化型塗料及びその硬化方法

⑯ 特 願 昭62-164093

⑰ 出 願 昭62(1987)7月2日

⑱ 発 明 者	大 浜	宜 史	兵庫県西宮市門戸岡田町6-11
⑱ 発 明 者	千 原	義 英	大阪府高槻市南平台1-15-16
⑱ 発 明 者	本 田	康 史	兵庫県西宮市門戸岡田町6-23
⑱ 発 明 者	宮 本	泰 宏	大阪府守口市大庭町1-50-31
⑲ 出 願 人	日本油脂株式会社		東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
⑲ 代 理 人	弁理士 杉村 暁秀		外1名

明 細 書

1. 発明の名称 紫外線硬化型塗料及びその硬化方法

2. 特許請求の範囲

1. A) (メタ)アクリロイル基を1分子中に2個以上有する数平均分子量が190~2,000の紫外線硬化可能な多官能(メタ)アクリレートと、

B) ラクトン変性された水酸基価が10~100の多価アルコールモノ(メタ)アクリレート重合体と、

C) メラミン樹脂又は尿素樹脂とを、これら三成分の合計量中A成分が10~80重量%、B、C成分が90~20重量%を占め、かつB成分に対しC成分が1/9~4/6となる割合で含有するとともに、これら三成分以外の必須成分として、

D) 光安定剤及び

E) 光重合開始剤

を含んで成ることを特徴とする紫外線硬化型

塗料。

2. A成分が(メタ)アクリロイル基を1分子中に3個以上有する多官能(メタ)アクリレートである特許請求の範囲1記載の紫外線硬化型塗料。

3. B成分がラクトン変性された2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び/又は2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートからなる水酸基含有モノマーとこれと共重合可能なモノマーとの共重合体である特許請求の範囲1又は2記載の紫外線硬化型塗料。

4. C成分が部分アリルルエーテル化されたメチロールメラミン樹脂又は尿素樹脂である特許請求の範囲1、2又は3記載の紫外線硬化型塗料。

5. D成分がヒンダードアミン系酸化防止剤及び/又はベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤である特許請求の範囲1、2、3又は4記載の紫外線硬化型塗料。

6. E成分がアセトフェノン又はその誘導体で

## 特開昭64-11169 (2)

ある特許請求の範囲1、2、3、4又は5記載の紫外線硬化型塗料。

7. A) (メタ)アクリロイル基を1分子中に2個以上有する数平均分子量が190～2,000の紫外線硬化可能な多官能(メタ)アクリレートと、

B)ラクトン変性された水酸基価が10～100の多価アルコールモノ(メタ)アクリレート重合体と、

C)メラミン樹脂又は尿素樹脂とを、これら三成分の合計量中A成分が10～80重量%、B、C成分が90～20重量%を占め、かつB成分に対しC成分が1/9～4/6となる割合で含有するとともに、これら三成分以外の必須成分として、

D)光安定剤及び

E)光重合開始剤

を含んで成る紫外線硬化型塗料を膜厚が20～150  $\mu$ になるように塗布して、紫外線を照射した後、90～160  $^{\circ}$ Cで5～20分間あと追いつ

加熱を行なうことを特徴とする紫外線硬化型塗料の硬化方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は紫外線硬化型塗料及びその硬化方法に関するものである。

(従来の技術)

高度の美観やその他幅広い優れた塗膜性能が要求される車輦用などの塗料としては、従来、溶剤型や水可溶型のアクリル/メラミン樹脂塗料やアクリル/ウレタン樹脂塗料が多く使用されている。また、近年ではこれらの硬化乾燥型のものとは異なる塗料として、次の(イ)、(ロ)に示す光硬化型塗料や放射線硬化型塗料も知られている。

(イ) 特開昭57-115464号公報：光重合硬化に次いで加熱硬化を行なうアクリル/アミノプラスト塗料組成物。

(ロ) 特開昭54-17967号公報：(メタ)アクリル酸のエステル及び水酸基を持つエチレン型重合体、ビニル重合体及び光開始剤をベースと

し、これとポリイソシアネート化合物との反応物をも含めた放射線硬化型塗料。

(発明が解決しようとする問題点)

前述のアクリル/メラミン樹脂塗料やアクリル/ウレタン樹脂塗料は鮮映性が必ずしも十分ではなく、また高膜厚が得難いなどの不満足な点がある。高膜厚を得る為の改良方法の一つとして、塗装時の塗料加熱残分を高める方法が考えられるが、その為に樹脂成分の分子量を小さくして粘度を下げるなどの一般的な手段では、塗膜の物性、耐化学薬品性、耐候性、塗装作業性を低下させることになり好ましくない。

また、前記(イ)の光硬化型塗料や(ロ)の放射線硬化型塗料は高膜厚を得易く、鮮映性にも優れているが、硬化時の歪みが大きい為に素地との付着が悪く、また、紫外線の照射が不十分な被塗物表面の部分では硬化が不十分となり、耐候性を必ずしも満足できないなどの欠点がある。

従って、本発明の目的は、1回の塗装操作で高膜厚が得られ、紫外線照射が不均一なときでも十

分硬化した塗膜が得られ、さらに鮮映性、付着性、耐候性などに優れた高品質の紫外線硬化型塗料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記の目的を達成する為に鋭意検討した結果、紫外線硬化可能な特定の多官能(メタ)アクリレートと共に、水酸基をもつアクリレート重合体と特定のメラミン樹脂又は尿素樹脂とを特定量併用し、さらにこれらに光安定剤と光重合開始剤とを加えて成る塗料によれば、1回の塗装操作で高膜厚が得られ、かつ紫外線照射が不均一なときでも十分硬化した塗膜を得ることができ、しかもこの塗膜の鮮映性、付着性、耐候性などの諸特性のいずれをも高度に満足させ得るものであることを知り、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

A) (メタ)アクリロイル基を1分子中に2個以上有する数平均分子量が190～2,000の紫外線硬化可能な多官能(メタ)アクリレートと、

B) ラクトン変性された水酸基価が10～100の多価

## 特開昭64-11169 (3)

アルコールモノ(メタ)アクリレート重合体と、  
C)メラミン樹脂又は尿素樹脂とを、これら三成分の合計量中A成分が10~80重量%、B、C成分が90~20重量%を占め、かつB成分に対しC成分が1/9~4/6となる割合で含有するとともに、これら三成分以外の必須成分として、

D)光安定剤及び

E)光重合開始剤

を含んで成る紫外線硬化型塗料である。

本発明は、この紫外線硬化型塗料を、

- A) (メタ)アクリロイル基を1分子中に2個以上有する数平均分子量が190~2,000の紫外線硬化可能な多官能(メタ)アクリレートと、  
B)ラクトン変性された水酸基価が10~100の多価アルコールモノ(メタ)アクリレート重合体と、  
C)メラミン樹脂又は尿素樹脂とを、これら三成分の合計量中A成分が10~80重量%、B、C成分が90~20重量%を占め、かつB成分に対しC成分が1/9~4/6となる割合で含有するとともに、これら三成分以外の必須成分として、

D)光安定剤及び

E)光重合開始剤

を含んで成る紫外線硬化型塗料を膜厚が20~150 $\mu$ になるように塗布して、紫外線を照射した後、90~160℃で5~20分間と追い加熱を行なうことにより硬化させる。

なお、本発明において、(メタ)アクリロイル基とあるは、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を、(メタ)アクリレートとあるはアクリレート及び/又はメタクリレートを、(メタ)アクリル酸とあるはアクリル酸及び/又はメタクリル酸を、それぞれ意味するものである。

本発明のA成分である多官能(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリロイル基を1分子中に2個以上有する数平均分子量が190~2,000の紫外線硬化可能な化合物であり、この化合物とは異なる1分子中の(メタ)アクリロイル基の数が2個未満のものをを用いると硬化性が不十分となり、また数平均分子量が2,000を超えると美観(鮮映性)の向上が見られず、硬化性も不十分となり、

さらに数平均分子量が190未満では塗膜の可塑性が悪くなる為、いずれも本発明には不適当である。

本発明に係る多官能(メタ)アクリレートには、多価アルコールと(メタ)アクリル酸との多価エステルその他、以下に記述するような各種の(メタ)アクリレート化合物が包含され、これらの中からその一種又は二種以上を選択使用する。

多価エステルの具体例としては、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

また、多価エステル以外の(メタ)アクリレート化合物の例としては、nモルのアジピン酸と(n+1)モルのヘキサジオールの2.モルの

(メタ)アクリル酸とより成るポリエステルアクリレート、脂環型エポキシ化合物のエポキシ基を(メタ)アクリル酸でエステル化したエポキシ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネートに水酸基をもつ(メタ)アクリレート(例えばヒドロキシエチルアクリレート)を反応させたポリウレタン(メタ)アクリレート、メチロールメラミンのメチロール基にヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応させたメラミン(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

これらの多官能(メタ)アクリレートの中でも、分子内にアクリロイル基を有するものはメタクリロイル基を有するものに比し硬化性においてより良好な結果が得られる為、本発明に特に好ましく用いられる。また、このアクリロイル基を1分子中に3個以上有する多官能アクリレートを単独で用いるか又はこれと1分子中に2個のアクリロイル基を有する多官能アクリレートを混合して用いるのが最も好適である。

本発明のB成分であるラクトン変性された水酸

## 特開昭64-11169 (4)

基価が10~100 の多価アルコールモノ (メタ) アクリレート重合体としては、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ (メタ) アクリレート、グリセリンモノ (メタ) アクリレートなどの水酸基含有モノマーをラクトン変性したものの単独重合体、共重合体又は上記モノマーとこれと共重合可能なモノマー、例えばメチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、スチレンなどの一種又は二種以上との共重合体が挙げられる。

これらの重合体の中でも、水酸基含有モノマーとしてラクトン変性した2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート及び／又は2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートを使用し、この水

酸基含有モノマーと上述の如き共重合可能なモノマーとの共重合体が特に好ましく用いられる。

ラクトン変性したアクリル共重合体は水酸基含有モノマー又は共重合体にε-カプロラク톤を開環重合して製する。ε-カプロラク톤は、水酸基1モルに対して、1~5モルが好ましい。後述のあと追い加熱硬化方法において、ラクトン変性したものは、反応しないものに比べて耐候性、耐湿性、耐水性が格段に優れている。ε-カプロラク톤の変性量は5モルを超えて使用しても硬化性は変わらず、硬度が低下する。

B成分の水酸基価を10~100 に限定して制限している理由は、水酸基価が10未満となると硬化性を満足できない場合があり、また水酸基価が100を超えると塗膜の耐沸騰性、耐湿性、耐候性などの諸特性が低下する恐れがある為である。なお、このB成分の分子量は特に限定されないが、通常は数平均分子量が2,000~20,000程度であるのが好ましい。

本発明のC成分であるメラミン樹脂又は尿素樹

脂は通常塗料用に用いられるメラミン樹脂又は尿素樹脂を使用する。この中には部分メチル化及び／又はブチル化メチロールメラミン又は尿素樹脂が含まれる。

本発明において以上のA、B、C成分の使用割合として、これら三成分の合計量中A成分が10~80重量%、好適には30~70重量%、B、C成分が90~20重量%、好適には70~30重量%を占め、かつB成分に対しC成分が1/9~4/6、好適には2/8~3/7となるような割合とする。

即ち、三成分の合計量中A成分が10重量%未満となると、硬化塗膜の鮮映性や1回の塗装操作による高膜厚が得にくく、逆に80重量%を超えると塗膜の硬化収縮歪が大きくなって付着性が悪くなったり、耐候性の低下をきたす。さらに、B成分に対しC成分が1/9未満となると均一な硬化性が不十分となり、4/6を超えると塗膜の可視性、耐水性などが悪くなる。

本発明においては、上述のA、B、C成分の他に、さらにD成分である光安定剤とE成分である

光重合開始剤が、必須成分として用いられる。光安定剤は塗膜の耐候性を向上させる為のものであり、また光重合開始剤は紫外線を吸収して重合反応を開始させる為のものである。

光安定剤としては、塗膜中に溶解又は均一に分散し、紫外線硬化時に硬化阻害を起こさず、塗膜黄変の原因とならない化合物が選択され、この化合物には紫外線吸収剤や酸化防止剤が含まれる。紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン又はその誘導体、フェニルサリシレート又はその誘導体、ベンゾトリアゾール又はその誘導体などが挙げられるが、これらの中でも特にベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤が好ましい。また、酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系の酸化防止剤が特に好ましく用いられる。

光安定剤は、上述の紫外線吸収剤及び酸化防止剤の中からその一種又は二種以上を選択使用でき、その使用量は前記A、B、C成分の合計量100重量部に対して一般に0.5~5重量部程度を可とする。

## 特開昭64-11169 (5)

また、光重合開始剤としては、260～450nmの紫外領域に吸収をもつベンゾイン又はその誘導体、ベンゾフェノン又はその誘導体、アセトフェノン又はその誘導体、ミヒラーケトン、ベンジル又はその誘導体、テトラアルキルチウラムモノスルフィド、チオキサン類などが挙げられ、これらの中でも特にアセトフェノン又はその誘導体を使用するのが好ましい。

光重合開始剤は一種であっても二種以上の混合物であっても差し支えなく、その使用量は前述のA、B、C成分の合計量100重量部に対して一般に0.5～5重量部程度を可とする。

本発明の紫外線硬化型塗料は、以上のA～E成分を均一に混合することにより得られるが、その粘度調整の目的で加熱残分が40重量%までとなる割合の希釈用溶剤を用いてもよく、また、紫外線硬化型塗料に一般的に用いられるアミン化合物、尿素化合物、硫黄化合物などの光重合反応の増進剤、撥き防止剤、流動性調整剤などの公知の添加剤や、重合硬化を均一に行わせる為の有機過酸化

物、重合を促進する為の反応促進剤さらには顔料、染料などを適宜含ませるようにしてもよい。

本発明の紫外線硬化型塗料の塗装方法は、被塗物に予め焼付硬化型の着色塗料を塗装して硬化させておき、この上に必要に応じてマーキングテープなどを貼り付けた後、本発明の組成物を吹付け塗装又は静電塗装し、その後紫外線を照射して硬化させればよい。この場合、必要に応じて、紫外線を照射する前に溶剤を除去する為の予備加熱を行なってもよい。

紫外線を照射した後に90～160℃で5分～20分あと追い加熱を行なう。紫外線照射後に加熱を行なうあと追い加熱方法は、紫外線放射前に加熱を行なう前加熱方法に比べて塗膜の外観が格段に優れている。

本発明に使用する紫外線照射装置は立体的な被塗物表面に極力均一に照射できるものが好ましい。紫外線源としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどを使用することができる。

## (作用)

本発明で用いるA成分としての多官能(メタ)アクリレートは、紫外線照射による硬化性に寄与するとともに、希釈溶剤の低減に役立って1回の塗装操作による高膜厚化に寄与し、生地凹凸もカバーするので高品質の美観が得られる。

本発明で用いるB成分としての多価アルコールモノ(メタ)アクリレート及びC成分としてのメラミン樹脂又は尿素樹脂は、紫外線照射が不均一である場合の硬化性を補う上で重要であり、また塗膜硬化時の収縮歪を大幅に減少させることによって素地との付着性及び塗膜の耐候性を良好ならしめると同時に、マーキングテープと塗料との塗り重ね面を縮み、割れなどの不具合のない良好な仕上がりとする点でも大きく寄与している。

そして、本発明では、上記のA、B、C成分の混合割合を変化させることにより塗膜の架橋密度を適宜調整でき、これによって耐ガソリン性や耐摩耗性など、塗料の用途に応じた性能を容易に得ることができる。

また、本発明で用いるD成分としての光安定剤は硬化塗膜の耐候性の向上に寄与するものであって、この光安定剤のうち紫外線吸収剤は紫外線硬化型塗料の成分としてはその硬化性の観点から一般に好ましくないものと考えられていたが、本発明では、かかる紫外線吸収剤を用いても塗膜の硬化になんら支障をきたさない。

このように、上述の如き作用を有するA～D成分にさらにE成分としての光重合開始剤を加えた本発明の紫外線硬化型塗料は、高膜厚化及び硬化性に優れて、かつ高度の美観と優れた耐候性を示し、またその他の各種性能に優れた硬化塗膜を付与するという卓越した作用硬化を発揮するものである。

## (発明の効果)

本発明の紫外線効果型塗料は、上述の各成分の作用によって、1回の塗装操作で高膜厚が得られ、かつ紫外線照射が不均一なときでも十分硬化した塗膜を得ることができ、しかもこの塗膜の鮮映性、付着性、耐候性などの諸特性を硬度に満足させる

特開昭64-11169 (6)

ことができる為、美観や耐候性に優れることが特に要求される車輛外板（鋼板又はプラスチック）に対して極めて有用であり、また上記同様の性能が望まれる鋼板以外の金属に対する用途に対しても有用である。

#### （実施例）

次に、実施例と比較例につきさらに詳細に本発明を説明する。なお、例中で「部」とあるは重量部を示す。

#### 実施例1～5

第1表に示すA～E成分を用いて同表に示す配合部数で均一に混合することにより、本発明の紫外線硬化型塗料（クリアー塗料）を5種類調製した。

#### 比較例1～4

第1表に示すA～E成分を用いて同表に示す配合部数で均一に混合することにより、比較用の4種類の紫外線硬化型塗料（クリアー塗料）を調製した。

#### 比較例5

日本油脂製製の市販の商品名アクアNo.7100クリアー（水溶性アクリルメタクリン樹脂透明塗料；加熱残分40重量%）を比較用の塗料とした。

第1表

備考	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A成分	41.5 (1)	54.2 (2)	38.9 (3)	22.1 (4)	41.7 (5)	42.8 (6)	91.1 (7)	3.7 (8)	32.7 (9)
B成分	41.7 (1)	21.3 (2)	42.8 (3)	45.5 (4)	35.8 (5)	— (6)	6.2 (7)	74.5 (8)	42.5 (9)
C成分	10.7 (1)	7.1 (2)	18.3 (3)	— (4)	9.0 (5)	11.5 (6)	2.7 (7)	— (8)	18.7 (9)
D成分	1.0 (1)	1.2 (2)	1.0 (3)	1.2 (4)	1.2 (5)	— (6)	1.0 (7)	21.8 (8)	— (9)
E成分	1.0 (1)	1.2 (2)	1.0 (3)	1.3 (4)	— (5)	1.2 (6)	2.0 (7)	1.0 (8)	1.3 (9)
硬化剤成分 (部数/重量%)	44/55 (部数/重量%)	65/35 (部数/重量%)	36/64 (部数/重量%)	36/64 (部数/重量%)	54/46 (部数/重量%)	40/60 (部数/重量%)	90/10 (部数/重量%)	0/100 (部数/重量%)	40/60 (部数/重量%)
硬化後の残分 (重量%)	82	88	85	70	67	71	82	89	73

なお、第1表中の成分の備考の\*1～\*14は次のものを示す。

#### A1(\*1)

コロネートHX50EX（日本ポリウレタン工業株式製のヘキサメチレンジイソシアネートの重合体；イソシアネート基含有率10.2%）1.008部、2-ヒドロキシプロピルアクリレート 348部、ヒドロキノン 0.2部及びトリエチルアミン 0.1部を、80℃で10時間反応させて得た、数平均分子量1,800のポリウレタンアクリレートの加熱残分63重量%の溶液。

#### A2(\*2)

アララダイトXB-3084（チバガイギー株式製の水添エポキシ樹脂；エポキシ当量227）450部、アクリル酸 144部、ヒドロキノン 0.2部、トリエチルアミン2部及びキシレン 200部を、150℃で5時間反応させて得た、数平均分子量800のエポキシアクリレートの加熱残分75重量%の溶液。

## 特開昭64-11169(7)

A3(\*3)

トリメチロールプロパントリアクリレート  
(数平均分子量300)

A4(\*4)

ポリエチレングリコール(400モル) ジアクリ  
レート(日本油脂製の商品名PEG400DA; 数平  
均分子量520)

B1(\*5)

スチレン10部に、メチルメタクリレート13部、  
ブチルメタクリレート50部、2-ヒドロキシエ  
チルメタクリレート25部、メタクリル酸2部、  
第3級ブチルパーオキシベンゾエート2部及び  
キシレン62部を順次混合し、攪拌しながら140  
℃で6時間反応させた後、ε-カプロラクトン  
66部を混合し、7時間反応させて得た、加熱残  
分72%、重合体の水酸基価が65の重合体溶液。

B2(\*6)

スチレン10部に、メチルメタクリレート13部、  
ブチルメタクリレート50部、カプロラクトン変  
性2-ヒドロキシエチルメタクリレート(ダイ

キシレン41部を順次混合し、攪拌しながら140  
℃で6時間反応させて得た、加熱残分70%、重  
合体の水酸基価が69の重合体溶液。

C1(\*9)

メラミン樹脂(大日本インキ化学工業製の商品  
名スーパーベッカミンL-116-70)

C2(\*10)

尿素樹脂(大日本インキ化学工業製の商品  
名ベッカミンP-138)

D1(\*11)

ヒンダードアミン系酸化防止剤(三共製の商品  
名サノールLS-292)

D2(\*12)

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(チバガ  
イギー製の商品名チスビン900)

E1(\*13)

アセトフェノン系光重合開始剤(チバガイギ  
ー製の商品名イルガキュア184)

E2(\*14)

アセトフェノン系光重合開始剤(メルク製

セル化学工業製の商品名ブラクセルFM-4)  
90部、メタクリル酸2部、第3級ブチルパーオ  
キシベンゾエート2部及びキシレン70部を順次  
混合し、攪拌しながら140℃で6時間反応させ  
て得た、加熱残分70%、重合体の水酸基価が52  
の重合体溶液。

B3(\*7)

スチレン16部に、メチルメタクリレート22部、  
ブチルメタクリレート50部、2-ヒドロキシエ  
チルメタクリレート10部、メタクリル酸2部、  
第3級ブチルパーオキシベンゾエート2部及び  
キシレン54部を順次混合し、攪拌しながら140  
℃で6時間反応させた後、ε-カプロラクトン  
26部を混合し、7時間反応させて得た、加熱残  
分70%、重合体の水酸基価34の重合体溶液。

B4(\*8)

スチレン12部に、メチルメタクリレート20部、  
ブチルメタクリレート50部、2-ヒドロキシエ  
チルメタクリレート16部、メタクリル酸2部、  
第3級ブチルパーオキシベンゾエート2部及び

の商品名ダロキュア1173)

上述の実施例1~5及び比較例1~4の各塗料  
を用いて、以下の方法で塗膜試験片を作成し、こ  
の試験片を用いて以下の特性評価を行なった。結  
果は、後述の第2表に示される通りであった。

## &lt;塗膜試験片の作製&gt;

被塗物として、総排気量498 cc、容量17ℓの二  
輪車燃料タンク(以下、被塗物Aという)か、又  
は縦70mm、横150mm、厚み1mmの鋼板SPCC-S8  
(以下、被塗物Bという)を使用し、これら被塗  
物に先ず焼酸亜鉛処理を施し、次いでアクアNa7100  
黒(日本油脂製の水溶性アクリル樹脂塗料)を  
乾燥膜厚が30μmになるように静電塗装し、150  
℃で30分間加熱乾燥した。

次いで、この塗装面に、この塗装面の一部にマ  
ーキングテープ(住友スリーM製)を貼り付け  
るか、又は貼り付けずに、実施例1~5及び比  
較例1~4の各塗料を乾燥膜厚が所定厚みとなる  
ように吹付塗装又は静電塗装し、室温で10分間セ  
ッティングした。



特開昭64-11169(8)

その後、実施例1、3～5及び比較例1～4の塗料を用いたものでは、遠赤外線ヒータ（日本碍子製、インフラシュタイン）で被塗物温度が70℃になるようにして5分間加熱した後、高圧水銀ランプ（日本電池製の高圧水銀ランプ；長さ20cm、3球、計4.8kW）を約20cmの距離から被塗物表面に均一に2秒間照射し、この紫外線照射後、さらに遠赤外線ヒータで被塗物温度が130℃になるようにして10分間加熱して、塗膜試験片を作成した。

また、実施例2の塗料を用いたものでは、紫外線の照射源としてメタルハライドランプ（日本電池製；長さ20cm、3球、計4.8kW）を用いて、3秒間照射するようにした以外は、前記と同様にして硬化処理を行なって塗膜試験片を作成した。一方、比較例5の塗料を用いたものでは、遠赤外線ヒータで被塗物温度が150℃になるようにして30分間加熱することにより、塗膜試験片を作製した。

#### <特性評価>

##### ⑧ 最大膜厚

被塗物Bを用い、かつマーキングテープを貼り付けない条件で吹付塗装又は静電塗装し、1回の塗装操作（1回塗り）で正常な塗膜が得られる最大の膜厚を $\mu$ で表した。この正常な塗膜とは、塗装中及びその後の硬化処理中に垂れ、流れ、発泡などの異常が認められない塗膜を云い、最大膜厚が60 $\mu$ 以上を合格とした。

##### ⑧ 鮮映性試験

光沢保持率の場合と同様の塗膜試験片につき、仕上りの美観の程度を表わす尺度で、東京光電製の形態用鮮明度光沢度計PGD-IVにて測定し、0.9以上を良好とした。

##### ⑧ 基盤目試験

光沢保持率の場合と同様の塗膜試験片につき、素地との付着性を評価する尺度でJIS K 5400 6.15に準じて測定し、100であるときを良好とした。

##### ⑧ テープ性試験

被塗物A及びBを用い、かつマーキングテープ

を貼り付けた状態で乾燥厚みが70 $\mu$ （但し、比較例4のみ40 $\mu$ ）となるように静電塗装した塗膜試験片につき、テープを貼り付けた被塗物表面の部分の塗膜に、割れ、縮みなどの異常がないかどうかを調べ、異常がない場合を良好とした。

##### ⑧ 耐候性試験

テープ性試験の場合と同様の塗膜試験片につき、沖縄の海岸に真南で水平から30度傾斜した試験台に固定して2年間暴露した。塗面に色の変化、割れなどの塗膜異常がなく、著しい艶の減少がないときを良好とした。

表 2 系

試験項目	試験条件	比較例									
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
最大膜厚 ( $\mu$ )		85	80	75	80	80	80	80	80	80	80
鮮映性試験		1.1	1.2	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
基盤目試験		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
テープ性試験	被塗物A	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
テープ性試験	被塗物B	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
鮮映性試験	被塗物A	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
鮮映性試験	被塗物B	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

## 特開昭64-11169(9)

前掲の第2表の結果から明らかなように、本発明の紫外線硬化型塗料を用いた実施例1～5は満足な結果を示している。

これに対し、水溶性アクリル/メラミン樹脂透明塗料である比較例5は鮮映性及び最大膜厚が不満足であった。また、本発明のB成分の水酸基が比較例1はラクトン変性されていない耐候性試験で1年後に全面に割れを生じた。

本発明のB、C成分が少ない比較例2では、付着性とテープ性、耐候性が悪かった。

さらに、本発明のA成分が少ない比較例3は鮮映性及び最大膜厚が不満足であった。また、本発明のD成分を含まない比較例4は耐候性試験で1年後に全面に割れを生じた。

## (発明の効果)

かくて本発明に依れば、1回の塗装操作で高膜厚の塗膜が得られ、かつ、紫外線照射が不十分なところでも十分硬化する塗膜が得られ、さらに鮮映性、付着性、耐候性などに優れた紫外線硬化型塗料を得ることができる。

本発明の広汎な精神と視野を逸脱することなく、本発明の種々な変更と修整が可能なこと勿論である。

特許出願人 日本油脂株式会社

代理人 弁理士 杉 村 曉 秀

同 弁理士 杉 村 興 作